

05,06

## Спонтанная генерация электрического напряжения в зарядово-упорядоченном манганите $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$

© А.И. Абрамович<sup>1</sup>, Л.И. Королева<sup>1</sup>, Ю.В. Долженкова<sup>1</sup>, Р. Шимчак<sup>2</sup><sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия<sup>2</sup> Институт физики Польской академии наук, Варшава, Польша

E-mail: a-abramovich@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 22 июля 2013 г.)

Обнаружена спонтанная генерация электрического напряжения в монокристалле  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ , в котором зарядовое и орбитальное упорядочение происходит при  $T_{CO} = 240$  К, а антиферромагнитное упорядочение — при  $T_N = 174$  К. При уменьшении температуры спонтанное напряжение  $U$  увеличивается — сначала медленно (в температурном интервале  $300\text{ К} - T_{CO}$ ), затем более быстро (в интервале  $T_{CO} - T_N$ ); начиная с  $T_N$  величина  $U$  растет экспоненциально и при 85 К достигает значения 115 мВ (в плоскости  $ab$ ) и 6.5 мВ (вдоль оси  $c$ ). Магнитное поле по-разному влияет на величину  $U$  в различных температурных интервалах: в интервале температур 85–130 К оно уменьшает  $U$ , а в интервале 130–240 К увеличивает. Предполагается, что спонтанное напряжение связано с существованием в образце ферромагнитных и зарядово-орбитально упорядоченных кластеров различной топологии.

### 1. Введение

В манганитах редкоземельных металлов наблюдается ряд уникальных физических свойств, в частности колоссальное магнитосопротивление, гигантская объемная магнитострикция, магнитокалорический эффект и др. Недавно в манганите  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  был обнаружен еще один новый для этого типа материалов эффект — спонтанная генерация электрического напряжения (СГЭН) [1]. В настоящее время известно не так много материалов, в которых наблюдали СГЭН. Это FeS [2], TiNi [3], FeNi [4], Ce [5],  $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$  [6,7],  $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$  [8], SmS [9]. В большинстве случаев максимальный эффект наблюдался в области структурного фазового перехода первого рода. В  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  спонтанное напряжение достигало величины  $60\text{ мВ}$  в области температур, где произошло одновременное разрушение зарядового упорядочения и антиферромагнитного порядка SE-типа [1], а в SmS —  $50\text{ мВ}$  при температуре 390 К [9]. Поиск материалов с большим эффектом СГЭН является актуальным, поскольку возможно их использование в преобразователях тепловой энергии в электрическую.

Были предложены различные механизмы возникновения спонтанного напряжения: движение границ двойникования [4], модель диффузных токов [3], термоэдс [5–8], определяющая роль скрытой теплоты преобразования и магнитокалорического эффекта в фазовом переходе первого рода [8]. Причиной генерации спонтанного напряжения в SmS авторы считают скачкообразное изменение валентности ионов Sm в результате их экранирования электронами, активированными в зону проводимости [9]. В работах [1–3,9] возникновение спонтанного напряжения связывалось с возникновением градиентов концентрации электронов проводимости в различных областях образца. Области с различной концентрацией носителей

заряда могут возникать в антиферромагнитных (АФМ) полупроводниках, в которых из-за выигрыша в энергии  $s-d$ -обмена носители заряда сосредоточены в ферромагнитных (ФМ) кластерах наноразмера, а АФМ-матрица обеднена ими. Такие нанокластеры существуют начиная с температур, близких к 0 К, и до температур, превышающих  $T_N$ . В ФМ-полупроводниках они существуют в районе точки Кюри, где дальний ФМ-порядок полностью или частично разрушен [10].

В настоящей работе с целью обнаружения СГЭН был исследован еще один манганит — монокристалл  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ . В отличие от большинства манганитов в системе  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  металлическая ФМ-фаза отсутствует. В области концентраций  $0.3 < x < 0.5$  имеет место неоднородное магнитное состояние, где зарядово- и орбитально-упорядоченная (ЗОУ) АФМ-фаза SE-типа сосуществует с ФМ-фазой [11–14]. Однако авторы [15] на основе изучения рассеяния нейтронов заключили, что при  $x = 0.4$  в этой системе реализуется однородное антиферромагнитное зарядово-упорядоченное основное состояние и  $x_c = 0.35$  является критической концентрацией, разделяющей однородное и неоднородное магнитные состояния.

Надежно установлено, что при комнатной температуре составы  $0.3 \leq x \leq 0.5$  имеют орторомбическую структуру  $Pbnm$  [11]. Относительно атомной и электронной структуры ЗОУ-фазы в температурной области ниже температуры зарядового упорядочения  $T_{CO}$  имеются противоречивые экспериментальные данные. Так, в [11] обнаружено, что в этой температурной области реализуется традиционное ЗОУ-состояние шахматного типа, когда  $e_g$ -электроны локализованы на  $\text{Mn}^{3+}$  и их орбитали упорядочены в плоскости  $ab$ . Ниже  $T_N$  устанавливается дальний АФМ-порядок SE-типа с ФМ-связанными зигзагоподобными цепями [16]. Такая структура описывается

моноклинной группой с центром инверсии  $P2_1/m$  [11]. Однако в работах [17–19] в  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  обнаружена сверхструктура, которая описывается пространственной группой без центра инверсии  $P2_1nm$  и связана с частичной зарядовой диспропорциональностью между различными ионами Mn.

## 2. Эксперимент

Исследуемый монокристалл  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  выращен методом бестигельной зонной плавки. Из него были вырезаны образцы в форме параллелепипеда. Самое длинное ребро одного образца было параллельно оси  $c$ , другого — плоскости  $ab$  орторомбической структуры. На одних и тех же образцах были выполнены измерения спонтанного напряжения  $U$ , намагниченности  $M$  и электросопротивления  $R$ . Намагниченность измерялась вдоль оси  $c$  в области температур  $T = 4.2\text{--}300\text{ K}$  в магнитных полях до  $70\text{ kOe}$  с помощью СКВИД-магнитометра. Электросопротивление измерялось четырехзондовым методом в области  $T = 80\text{--}300\text{ K}$  в магнитных полях до  $10\text{ kOe}$ , а спонтанное напряжение — двухзондовым методом в той же области температур и полей. Напряжение, наблюдаемое между концами образца, считалось спонтанным, поскольку источники тока в замкнутой цепи и градиенты температуры отсутствовали. Контакты к образцу прикреплялись с помощью токопроводящего клея. Сигнал с образца в непрерывном режиме регистрировался 24-битной АЦП-платой NI USB-9211A и обрабатывался с помощью программы, написанной на LabView. Заданная частота измерений  $2\text{ Hz}$ , предел измерений  $\pm 80\text{ mV}$ , входное сопротивление  $> 5 \cdot 10^6\ \Omega$ . Напряжение выше  $80\text{ mV}$  измерялось с помощью вольтметра В7-65 с входным сопротивлением  $> 10^9\ \Omega$ .

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена полевая зависимость намагниченности при различных температурах. Видно, что при достижении критического поля  $H_{C1}$  происходит резкое увеличение намагниченности, связанное с переходом АФМ ЗОУ-фазы в ФМ-состояние, которое достигается в полях  $H_{C2}$ . Отметим, что эти поля велики — порядка десятков килоэрстед ( $H_{C2} = 60\text{ kOe}$  при  $T = 60\text{ K}$ ). На рис. 2 представлены температурные зависимости ZFC- и FC-намагниченностей в магнитном поле  $50\text{ Oe}$  и ZFC-намагниченности в поле  $70\text{ kOe}$  (ZFC и FC — охлаждение образца в отсутствие поля и в поле соответственно). Видно, что при понижении температуры зарядовое и орбитальное упорядочение происходит при  $T_{CO} = 240\text{ K}$ , а АФМ-упорядочение — при  $T_N = 174\text{ K}$ . Ниже  $T_N$  наблюдается различие между ZFC- и FC-намагниченностями, первая проходит через максимум при  $T_0 = 35\text{ K}$ , вторая остается практически постоянной ниже этой температуры. Различие ZFC- и FC-намагниченностей указывает на наличие неоднородного магнитного состояния в этой температурной области. При охлажде-

нии ниже  $100\text{ K}$  наблюдается резкое увеличение намагниченности не только в сильных магнитных полях, где оно связано с переходом АФМ-фазы в ФМ-состояние, но и в слабых полях, где такого перехода не происходит. Такое поведение намагниченности может быть связано с тем, что в образце существуют области со спин-стеклообразным состоянием и  $T_0$  является температурой замораживания спинового стекла.

Зависимость электросопротивления  $R$  от обратной температуры представлена на рис. 3. При уменьшении температуры от  $300$  до  $80\text{ K}$  удельное электросопротивление увеличивается от  $3.1$  до  $2.6 \cdot 10^4\ \Omega \cdot \text{cm}$ . Магнитное поле  $10\text{ kOe}$  практически не влияет на величину сопротивления в указанной области температур. Рассчитанная из закона Аррениуса энергия активации проводимости  $E_a \approx 0.15\text{ eV}$  при  $T > T_{CO}$ . В точке  $T_{CO}$  она увеличивается примерно в 2 раза и становится равной  $0.38\text{ eV}$ , затем при температуре  $220\text{ K}$ , соответствующей минимуму на температурной зависимости намагниченности, снова уменьшается в температурном ин-

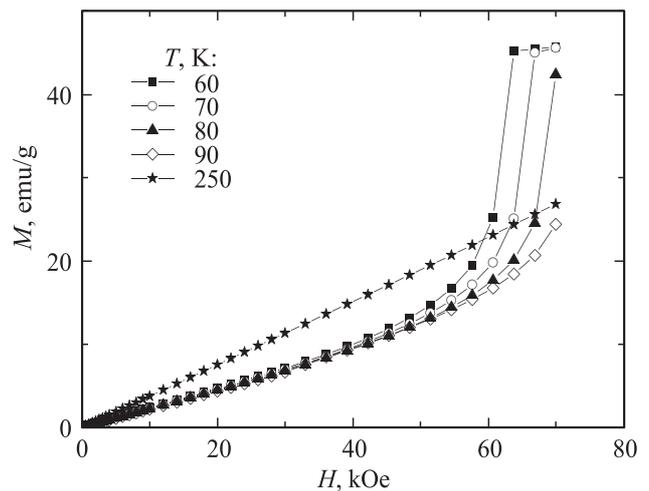


Рис. 1. Полевая зависимость намагниченности  $M$  монокристалла  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  при различных температурах.

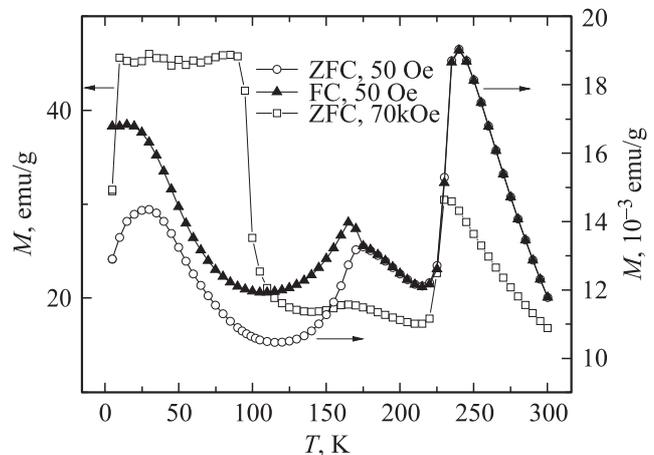


Рис. 2. Температурные зависимости ZFC- и FC-намагниченностей монокристалла  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  в магнитном поле  $50\text{ Oe}$  и ZFC-намагниченности в поле  $70\text{ kOe}$ .

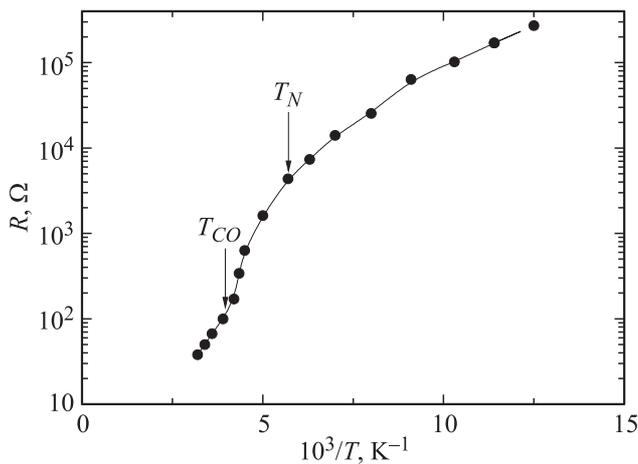


Рис. 3. Температурная зависимость электросопротивления  $R$  монокристалла  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ .

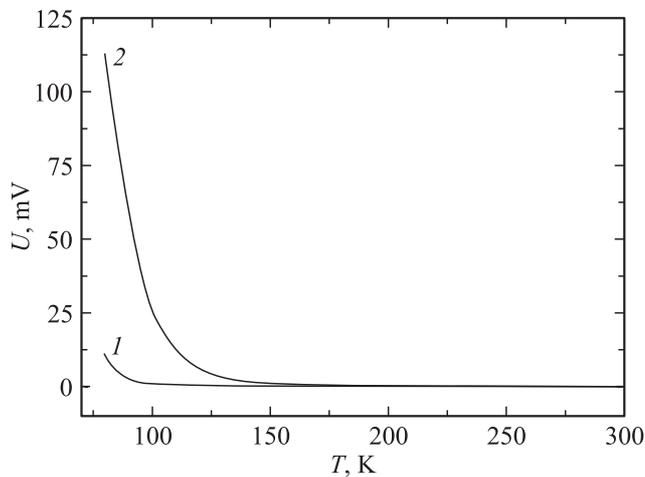


Рис. 4. Температурная зависимость спонтанного напряжения  $U$  монокристалла  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  вдоль оси  $c$  (1) и в плоскости  $ab$  (2).

тервале  $220\text{ K} - T_N$  почти до прежней величины ( $0.19\text{ eV}$ ). Отметим, что поведение  $E_a$  коррелирует с поведением намагниченности, увеличение намагниченности в определенных температурных интервалах связано с уменьшением  $E_a$  (рис. 2).

В изученном образце обнаружена СГЭН. Величина спонтанного напряжения зависит от скорости охлаждения образца. На рис. 4 представлена температурная зависимость  $U$ , измеренная вдоль оси  $c$  и в плоскости  $ab$ . Видно, что при уменьшении температуры (в температурном интервале  $300\text{ K} - T_{CO}$ ) напряжение мало ( $-10\text{ }\mu\text{V}$ ) и практически не изменяется, затем начинает возрастать (в температурном интервале  $T_{CO} - T_N$ ), причем при  $T = 195\text{ K}$  меняет знак. Начиная с температуры, несколько меньшей  $T_N$ ,  $U$  растет экспоненциально и при  $85\text{ K}$  достигает величины  $115\text{ mV}$  (в плоскости  $ab$ ) и  $6.5\text{ mV}$  (вдоль оси  $c$ ) при скорости охлаждения  $5.6\text{ K/min}$ . Магнитное поле влияет на величину напряжения только в температурном интервале  $85 < T < 240\text{ K}$ . При наложении магнитного поля в

интервале температур  $85 - 130\text{ K}$  спонтанное напряжение уменьшается на несколько процентов (рис. 5,  $a$ ). Так, при  $85\text{ K}$  оно уменьшается на  $8\%$  в поле  $10\text{ kOe}$ . Начиная со  $130\text{ K}$  и до  $240\text{ K}$  напряжение увеличивается при наложении поля на несколько десятков процентов (рис. 5,  $b$ ). Наиболее сильно этот эффект проявляется вблизи  $195\text{ K}$  — температуры, при которой происходит инверсия знака спонтанного напряжения; здесь  $U$  увеличивается на порядок в поле  $10\text{ kOe}$ .

Для существования СГЭН необходимо наличие в образце областей с различными электрическими зарядами. Такими областями могут быть ЗОУ- и ФМ-кластеры. В ЗОУ-кластерах ионы  $\text{Mn}^{3+}$ , имеющие избыточный по отношению к ионам  $\text{Mn}^{4+}$  электрон, чередуются с ионами  $\text{Mn}^{4+}$ , и избыточные электроны концентрируются в кластере. Как уже отмечалось, ФМ-кластеры, в которых сосредоточены носители заряда, могут существовать в АФМ-полупроводниках начиная с  $T > 0$  и до  $T > T_N$ . Разность потенциалов может возникать между кластером и любой точкой образца, обедненной носителями заряда. В идеальном кристалле и те и другие могут быть идентичны и симметрично располагаться в образце вследствие кулоновского отталкивания. В этом случае

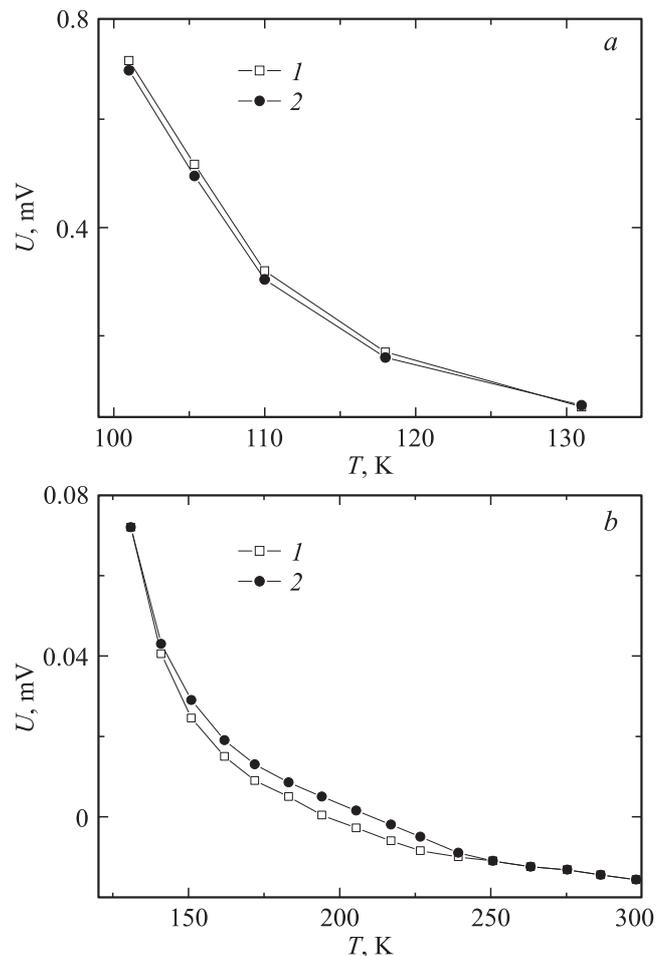


Рис. 5. Влияние магнитного поля  $10\text{ kOe}$  на спонтанное напряжение  $U$  вдоль оси  $c$  при  $H = 0$  (1) и  $10\text{ kOe}$  (2) в температурных интервалах  $100 - 130$  ( $a$ ) и  $130 - 300\text{ K}$  ( $b$ ).

СГЭН должна отсутствовать. В реальных кристаллах размеры кластеров и их топология могут различаться, и возможно существование СГЭН. Большинству манганитов свойственно микроскопическое и мезоскопическое фазовое разделение, и, как показывает сканирующая туннельная микроскопия, металлические и изолирующие кластеры имеют неправильную форму (фрактальные кластеры) [20].

Описанное выше влияние магнитного поля на величину спонтанного напряжения позволяет заключить, что за СГЭН в различных температурных интервалах ответственны кластеры различной природы. В области температур  $T_N < T < 300$  К это только ЗОУ-кластеры, а при  $T < T_N$  — ЗОУ- и ФМ-кластеры. В [19] методом электронной дифракции и электронной микроскопии показано, что в  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  при  $0.3 \leq x \leq 0.5$  упорядоченные области с пространственной группой симметрии  $P2_1nm$  размером 10–100 nm сосуществуют с разупорядоченными областями с пространственной группой  $Pbnm$ . Кроме доминирующей ЗОУ-фазы со сверхструктурой с периодом  $b_s = 2b_0$  существуют другие сверхструктуры с  $b_s = 3b_0$  и  $5b_0$ . Симметрия  $P2_1nm$  неизбежно вызывает нецентросимметричные искажения октаэдров  $\text{MnO}_6$ , которые имеют тенденцию создавать димеры. Вероятно, что образование этих сверхструктур и приводит к сильной анизотропии спонтанного напряжения вдоль оси  $c$  и в плоскости  $ab$ . ФМ-кластеры не были обнаружены в температурной области 180–300 К в близком по составу  $\text{Pr}_{0.64}\text{Ca}_{0.36}\text{MnO}_3$  методом ЭПР [21]. Ниже  $T_{CO}$  температурная зависимость  $g$ -фактора имела нетривиальный характер с особенностью вблизи 220 К, что указывает на сложный процесс формирования зарядового и орбитального упорядочения.

Как отмечалось выше, в исследуемом образце при  $T > T_{CO}$  ЗОУ-нанообласти сосуществуют с разупорядоченными областями, величина  $U$  мала ( $\sim 10 \mu\text{V}$ ), магнитное поле на нее не влияет. При охлаждении ниже  $T_{CO}$  спонтанное напряжение растет и при 195 К (температуре, при которой начинает формироваться АФМ-упорядочение в ЗОУ-фазе [22]) меняет знак. Наложение магнитного поля имеет тенденцию к подавлению зарядового и орбитального упорядочения, и спонтанное напряжение в поле возрастает (рис. 5, *b*). При  $T < T_N$  существует АФМ ЗОУ-фаза и ФМ-кластеры (рис. 2). Наложение магнитного поля приводит к увеличению спонтанного напряжения от ЗОУ-фазы и уменьшению спонтанного напряжения от ФМ-кластеров. При 130 К эти вклады компенсируют друг друга и происходит инверсия влияния поля, ниже этой температуры при наложении поля спонтанное напряжение начинает уменьшаться (рис. 5, *a*). Это обстоятельство может быть связано с тем, что в данной температурной области определяющую роль начинают играть ФМ-кластеры. В магнитном поле происходит их рост и уменьшение количества, что и приводит к уменьшению спонтанного напряжения. Как отмечено выше, вблизи этой температуры наблюдается резкое увеличение намагниченности не только в сильных, но и в слабых магнитных полях. Отметим, что магнитное поле наиболее сильно влияет на размеры кластеров с магнитным порядком вблизи магнитных

фазовых переходов и, следовательно, вызывает наиболее сильное изменение спонтанного напряжения, что и наблюдалось вблизи  $T_N$  (рис. 5, *b*).

#### 4. Заключение

Таким образом, еще в одном манганите  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  обнаружена СГЭН. Полученные для СГЭН экспериментальные результаты коррелируют с поведением намагниченности, энергии активации проводимости и особенностями кристаллической структуры изученного монокристалла.

Авторы благодарны А.М. Балбашову за приготовление монокристалла и его анализ. Один из авторов (Р. Шимчак) благодарит за финансовую поддержку Европейский фонд регионального развития.

#### Список литературы

- [1] Д.М. Заширинский, Л.И. Королева, А.С. Морозов, Р. Шимчак. ФТТ **53**, 1935 (2011).
- [2] T. Takahashi, O. Yamada. J. Phys. Chem. Solids **17**, 161 (1976).
- [3] A.D. Johnson, P.I. Katz. J. Appl. Phys. **48**, 73 (1977).
- [4] Ю.Н. Коваль, А.И. Молин. ФММ **49**, 1099 (1980).
- [5] В.В. Кокорин, В.А. Черненко. ФММ **60**, 285 (1985).
- [6] E.M. Levin, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner. Phys. Rev. B **63**, 4110 (2001).
- [7] M. Zou, H. Tang, D.L. Schlagel, T.A. Lograsso, K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky. J. Appl. Phys. **99** 304 (2006).
- [8] M. Zou, J.A. Sampaio, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner. Phys. Rev. B **80**, 2403 (2009).
- [9] В.В. Каминский, С.М. Соловьев. ФТТ **43**, 423 (2001).
- [10] E.L. Nagaev. Colossal magnetoresistance and phase separation in magnetic semiconductors. Imperial College Press, London (2002). 315 p.
- [11] Z. Jirák, S. Krupička, Z. Šimsa, M. Dlouhá, S. Vratislav. J. Magn. Magn. Mater. **53**, 153 (1985).
- [12] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tokura. Phys. Rev. B **53**, R1689 (1996).
- [13] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau. Phys. Rev. B **60**, 12 191 (1999).
- [14] C. Frontera, J.L. Garcia-Munos, A. Liobet, M. Respaud, J.M. Broto, J.S. Lord, A. Planes. Phys. Rev. B **62**, 3381 (2000).
- [15] H. Sha, F. Ye, P. Dui, J.A. Fernandez-Baca, D. Mesa, J.W. Lynn, Y. Tomioka, Y. Tokura, Jiandi Zhang. Phys. Rev. B **78**, 052 410 (2008).
- [16] J.B. Goodenough. Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [17] A. Daoud-Aladine, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard-Gaudart, M.T. Fernandez-Diaz, A. Revcolevschi. Phys. Rev. Lett. **89**, 097 205 (2002).
- [18] J. García, M.C. Sánchez, G. Subías, J. Blasco. J. Phys.: Cond. Matter **13**, 3229 (2001).
- [19] L. Wu, R.F. Klie, Y. Zhu, Ch. Jooss. Phys. Rev. B **76**, 174 210 (2007).
- [20] M. Fath, S. Freisem, S. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, J.A. Mydosh. Science **285**, 3541 (1999).
- [21] J.P. Joshi, K.V. Sarathy, A.K. Sood, S.V. Bhat, C.N.R. Rao. J. Phys.: Cond. Matter **16**, 2869 (2004).
- [22] R. Gupta, J.P. Joshi, S.V. Bhat, A.K. Sood, C.N.R. Rao. J. Phys. C **12**, 6919 (2000).